

**METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONALIZED (METH)ACRYLIC MACROMONOMERS AND MACROMONOMERS THUS OBTAINED**

**Patent number:** WO9103502      **Also published as:**  
**Publication date:** 1991-03-21      EP0419314 (A)  
**Inventor:** REMPP PAUL (FR); GNAMOU YVES (FR); FAYT ROGER (BE); JACOBS CHRISTIAN (BE); TEYSSIE PHILIPPE (BE); VARSHNEY SUNIL K (BE)      FR2651779 (A)  
**Applicant:** ATOCHEM (FR)      DD297653 (A5)  
**Classification:**  
- **international:** C08F8/12; C08F8/14; C08F20/12      EP0419314 (B)  
- **european:** C08F8/12; C08F8/14; C08F20/12; C08F290/04C  
**Application number:** WO1990FR00593 19900907  
**Priority number(s):** FR19890011756 19890908

**Cited documents:**  
US4246370

**Report a data error** [here](#)

Abstract not available for WO9103502

Abstract of corresponding document: **EP0419314**

For the preparation of said macromonomers represented by the formula (PA)<sub>n</sub>-F or F-PA-F, wherein PA is a (meth)acrylic polymer sequence; n equals 1, 2 or 3; F is a group terminated by O<->, OH or by a vinyl radical providing that F is a group terminated by O<-> or OH when PA is a methacrylic sequence and n equals 1, the anionic polymerisation of a monomer A is carried out by means of an initiator system capable of leading to the formation of a leaving polymer sequence PA<-> or <->PA<-> and comprised of at least one primer respectively monofunctional or bifunctional and at least one ligand; then the obtained living linker is reacted with a functionalisation agent in order to obtain a macromonomer presenting one or two vinyl terminations or O<->. If the resulting macromonomer presents at least one termination O<->, it may be reacted with a second functionalization agent in order to obtain a macromonomer presenting at least one OH or vinyl termination.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公表特許公報 (A)

平4-501883

⑬ 公表 平成4年(1992)4月2日

⑭ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 8/00  
20/06識別記号  
MFX  
MLP府内整理番号  
8016-4J  
7242-4J審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3 (3)

(全 10 頁)

⑮ 発明の名称 官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマー

⑯ 特 願 平2-512611

⑯ 翻訳文提出日 平3(1991)5月8日

⑯ 出 願 平2(1990)9月7日

⑯ 国際出願 PCT/FR90/00593

⑯ 國際公開番号 WO91/03502

⑯ 國際公開日 平3(1991)3月21日

優先権主張 ⑯ 1989年9月8日 ⑯ フランス(FR) ⑯ 89/11756

⑰ 発明者 ランブ, ポール

フランス国、67100・ストラスブルグ、リュ・ドウ・リボービル、4  
8

⑱ 出願人 アトケム

フランス国、92091・パリ・ラ・デファンス、セデクス・42、ラ・  
デファンス・10、クール・ミシユレー、4

⑲ 代理人 弁理士 川口 義雄 外4名

⑳ 指定国 CA, JP, US

最終頁に続く

## 請求の範囲

## 1. 下記一般式

(PA)<sub>n</sub>-F 又は F-PA-F

(上記式中、PAはメタアクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選ばれるモノマーIに由来する高分子ブロックを表し、Iは1,2又は3の整数を表し、Fは-O<sup>-</sup>、OH又はビニル基を末端とする基を表す。但し、PAがメタアクリル酸のブロックであり、nが1である場合は、Fは-O<sup>-</sup>又はOHを末端とする基を表す)で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーを製造するにあたり、

(i) 第一段階として、リビングポリマーブロックPA<sup>-</sup>又はPA<sup>-</sup>の形成が可能で、且つブロックPA<sup>-</sup>を得る場合は少なくとも一つの単官能性重合開始剤又はブロックPA<sup>-</sup>を得る場合は少なくとも一つの二官能性重合開始剤及び少なくとも一つのリガンドから成る重合開始系を用いてモノマーIの陰イオン重合を行い、

(ii) 第二段階として、かくして得られたリビング鎖単位を官能化剤と反応させて、一個又は二個のビニル又は-O<sup>-</sup>末端を

含有するマクロモノマーを得ることを特徴とする、上記一般式で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

2. 上記第二段階(i)に於て得られる当該マクロモノマーが、少なくとも一個の-O<sup>-</sup>末端を含有する場合、当該マクロモノマーを更に第二の官能化剤と反応させて、少なくとも一個のOH又はビニル末端を含有するマクロモノマーを得ることを特徴とする請求項1に記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

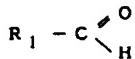
3. 上記マクロモノマーがビニル末端を含有する場合、得られるマクロモノマーのアクリル酸官能基のエステル交換を酸性媒体中で行うか、又は当該マクロモノマーの加水分解を行い、必要に応じて更に鹼化を行うことを特徴とする請求項2に記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

4. 上記第二段階(i)を、第一段階(ii)と同じ反応媒体中、-11°C~1°Cの温度で、官能化剤の重合開始剤に対するモル比1~10で行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

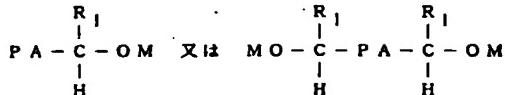
5. モノハロゲン化ビニルを官能化剤として用い、単官能性又は二官能性重合開始剤を用いることによって、一般式PA-F又

は $\text{P-PA-P}$ で表される重合体を得ることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

#### 6. 下記一般式



(上記式中、 $\text{R}_1$ は好ましくは芳香族、直換又は未置換炭化水素基を表す)で表されるアルデヒドを官能化剤として用いて、下記一般式



(上記式中、左式又は右式は用いる重合開始剤が単官能性か二官能性かによって決定され、 $\text{M}$ は当該重合開始剤に含有される金属を表し、 $\text{OH}$ 末端はプロトニック失活剤によって失活されて $\text{O}$ 末端に変換されることが可能であり、又は $\text{P}'$ が末端ビニル官能基から成るハロゲン化物 $\text{P'-P'}$ との反応によって $\text{OH}$ 末端を $\text{O-P'}$ 末端に変換することが可能である)で表されるマクロモノマーを得ることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記

ロモノマー。

載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

7. 一般式  $(\text{B-1})_{20-13}\text{P}'$  (ここで、 $\text{P}'$ はビニル末端を含有する基を表す)で表されるジ-又はトリ-ハロゲン化物を官能化剤として用いることによって、一般式  $(\text{PA})_{20-13}\text{P}'$ で表されるマクロモノマーを得ることを可能にすることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法。

8. 一般式  $\text{PA-P}$  (ここで、 $\text{PA}$ はアクリル酸モノマーに由来する高分子ブロックを表し、 $\text{P}$ は $0\text{H}$ 、 $0^-$ 又はビニル末端基を表す)で表される、数平均分子量が約1,000~300,000であり、多分散性指数が約1.05~1.5であることを特徴とするマクロモノマー。

9. 一般式  $(\text{PA})_n\text{-P}$ 又は $\text{P-PA-P}$  (ここで、 $\text{PA}$ はメタアクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選択されるモノマー $\text{n}$ に由来する高分子ブロックを表し、 $\text{P}$ は $2$ 又は $3$ の整数を表し、 $\text{P}$ は $0^-$ 、 $0\text{H}$ 又はビニル末端基を表す)で表されることを特徴とするマクロモノマー。

10. 数平均分子量が約1,000~500,000であり、多分散性指数が約1.05~1であることを特徴とする請求項9に記載のマク

#### 明細書

##### 官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの 製法及び得られたマクロモノマー

本発明は、官能化(*functionalized*)メタアクリル酸及びアクリル酸マクロモノマーの製法に関し、この方法により得ることができる新規なマクロモノマーに関する。

マクロモノマーは、グラフト共重合体の合成に於て有用な中间物質である。

メタアクリル酸エステル類は、分子量が既知で低多分散性を有する直鎖高分子種に重合しうることが知られている。また、一方の鎖末端に於る官能化が可能であることも特定の条件下で確立されている。一方の鎖末端にスチレン官能基またはメタアクリル酸エステル官能基のいずれかを付加した種々のポリ(アルキルメタアクリレート)のマクロモノマーが得られ、それらの特性が入念に決定してきた。(P. Letts, P. Watson, G. Beilby, I. P. Kempp, *J. Polym. Sci.*, 12巻739~747(1954)参照)。

同様に、一方の鎖末端にビニル官能基(反応停止剤として塩化(-ビニルベンゾイル)を用いた結果)、または $0^-$ 陰イオン(反応停止剤としてベンズアルデヒドを用いた結果)を付加し

たメチルメタアクリレートマクロモノマーについて、この陰イオンと塩化メタクリロイル及びクロロメチルスチレン等の試薬が反応する可能性、または官能性水酸基を含有するマクロモノマーを得る可能性について記載がある (S. D. Smith : Polymer Preprints ; 29巻、2号、1988年、LNNo. 3716, 48-49ページ)。

アクリル酸エステルの場合は全く異なっている。二次反応の存在は、厳密な条件、即ち高度に精製されたモノマー及び溶媒、非常な低温に於てさえ、これらのモノマーの陰イオン重合による特定の高分子種の形成を妨げる。平均分子量の低さ及び分子量分布の広範さは、転移反応の出現に原因する。

原子団転移による重合は、ルイス酸を触媒として使用するならば多數のアクリル酸モノマーのコントロールされた重合の手段を提供することが見いだされた。鎖末端に於る官能化もまた可能であるが、それらは必ずしも定量的とは限らない。メタアクリル酸エステルの場合と異なって、二次反応の出現は全く無視することはできない。

特願昭62-232408は、メルカブタン系の連鎖移動剤の存在下、連続ラジカル重合により末端官能基を含有するアクリル酸重合体の製造について記載している。得られた生成物は、数平均分

り、これは、停止反応、転移反応のいずれも起こらないことを意味する。塩化リチウムの存在は、生長イオン部位の環境を改变する。モノマー単位のアルファ位置のカルボニル基及び酸性水素に起こることが知られている二次反応は、かなり減少する。この方法は、従来の陰イオンによるこれらのアクリル酸モノマーを重合させる方法と比較して大変改良されている。

このヨーロッパ特許出願の実施例20に末端カルボキシル官能基を含有する1-(*t*-ブチルポリアクリレート)の調製についての記載がある。この官能化は、リビングポリ陰イオンを含有する反応混合物に気体のCO<sub>2</sub>を導入することにより得られる。

本発明の目的は、陰イオン基による新規な官能化アクリル酸またはメタアクリル酸マクロモノマーの製法を提供すること及び該組の両端に於る官能化を提案することにある。本発明の更新なる目的は、特に、分子量の低多分散性を有し、一方の組末端で官能化したアクリル酸マクロモノマーである新規なマクロモノマー、及び組両端で官能化したアクリル酸またはメタアクリル酸マクロモノマーの提供にある。

本発明の要旨は、第一に下記一般式

$(PA)_n - F$  または  $F - PA - F$

特表平4-501883

特表平4-501883 (3)

子量が 1,000~10,000 の範囲であることからグラフト共重合によ  
好適である。*t*-メルカブトプロピオン酸の存在下、末端カルボ  
キシル基を含有するブチルアクリレートマクロモノマーの重合  
製法について詳述されている。末端カルボキシル基とグリシ  
ルメタアクリレートの反応により末端メタアクリロイロキシ  
基を含有するブチルアクリレートマクロモノマーが得られ、そ  
の多分散性指数はおよそ 1.1 である。第一段階に於て *t*-メルカ  
ブトエタノールを用いるならば、末端水酸基を含有する重合体  
が得られる。

ヨーロッパ特許出願185,641は、一般式I-II（式中、Rはアルカリ又はアルカリ土類金属を表し、Iは炭素数2~6の直鎖または分枝鎖アルキル基またはアリール基を表す）で表される重合開始剤を用いたアクリル酸またはメタアクリル酸モノマーの重合法に關し、その重合は無機酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩から成る添加剤の存在下になされる。かくの如く、テトラヒドロフランに溶解したI-*t*-ブチルリチウム及び塩化リチウムから成る重合開始剤システムを用いるならば、I-*t*-ブチラクリレートは陰イオン基により定量的に重合することができる。分子量及び試料の多分散性のコントロールは可能であ

(上記式中、PAはメタアクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選ばれるモノマー $n$ に由来する高分子ブロックを表し、 $m$ は1,2又は3の整数を表し、 $\beta$ は0°, 0Hまたはビニル基を末端とする基を表す。但し、PAがメタアクリル酸のブロックであり、 $\beta$ が1°である場合は、 $\beta$ は0°または0Hを末端とする基を表す)で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーを製造するにあたり、

(1) 第一段階として、リビングポリマープロックPA<sup>-</sup> 又はPA<sup>-</sup>の形成が可能で、且つプロックPA<sup>-</sup>を得る場合は少なくとも一つの单官能性重合開始剤、又はプロックPA<sup>-</sup>を得る場合は少なくとも一つの二官能性重合開始剤及び少なくとも一つのリガンドから成る重合開始系を用いてモノマーIの陰イオン重合を行い、

(1) 第二段階として、かくして得られたりビング鎖単位を官能化剤と反応させて一個又は二個のビニル又は $-O-$ 末端を含有するマクロモノマーを得る。

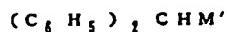
(c) 必要に応じて、上記第二段階(b) に於て得られる当該マクロモノマーが少なくとも一個の- $\text{O}$ - 末端を含有する場合、当該マクロモノマーを更に第二の官能化剤と反応させて、少な

くとも一箇の又はビニル末端を含有するマクロモノマーを得る。

(d) 必要に応じて、上記(c)に於て得られるマクロモノマーがビニル末端を含有する場合、得られるマクロモノマーのアクリル酸官能基のエステル交換を酸性媒体中で行うか、又は当該マクロモノマーの加水分解を行い、必要に応じて更に鹼化を行うことを特徴とする上記一般式で表される官能化(メタ)アクリル酸マクロモノマーの製造法に存する。

本発明のマクロモノマーの基本となるメタアクリル酸モノマーの例としては、アルキル基が1～18個の炭素原子を含有し、且つ必要に応じて、例えば塩素又はフッ素等のハロゲン原子少なくとも一箇により置換されているアルキルメタアクリレート類、例えばメチル、エチル、1,1,1-トリフルオロエチル、 $\alpha$ -ブロピル、イソブロピル、 $\beta$ -ブチル、 $\gamma$ -ブチル、 $\delta$ -ブチル、 $\epsilon$ -ブチル、 $\eta$ -アミル、 $\eta$ -アミル、ヘキシル、 $\eta$ -エチルヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、 $\eta$ -オクチル及びデシルメタアクリレート、更にグリシジルメタアクリレート、ノルボルニルメタアクリレート、メタアクリロニトリル及びジアルキルメタアクリラムイドが挙げられる。

基、又は1～6個の炭素原子を含有し少なくとも一個のフェニル基により置換されたアルキル基を表す)で表される化合物、及び下記一般式



(上記式中、M'はリチウム、ナトリウム、及びカリウムから選択される)

で表される化合物から選択することができる。

かかる単官能性重合開始剤としては、例えば、 $\alpha$ -ブチルリチウム、 $\beta$ -ブチルリチウム、フルオレニルリチウム、アルファ-メチルスチリルリチウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム(DPBLL)、ジフェニルメチルリチウム(又はナトリウム又はカリウム)、及び1,1-ジフェニル- $\beta$ -メチルベンチルリチウムが挙げられる。

二官能性重合開始剤は、特に1,1-ジリチオ-1,1,1,1-テトラフェニルブタン、1,1-ジソディオ-1,1,1,1-テトラフェニルブタン、ナフタリンナトリウム、ナフタリンシリチウム、ナフタリシンカリウム、及びその同族体等の化合物から選択することができる。

リガンドは、一方ではアルカリ又はアルカリ土類金属の無機

例としては、アルキル基が1～18個の炭素原子を含有し、且つ必要に応じて、例えば塩素又はフッ素等のハロゲン原子少なくとも一箇により置換されている一級、二級又は三級アルキルアクリレート類、更に詳しくはアクリル酸エチル、アクリル酸ブロピル、アクリル酸イソブロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 $\alpha$ -ブチル、アクリル酸 $\beta$ -エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル及びアクリル酸イソデシルを含有する一級、二級、又は三級のアルキルアクリレート、更にはフェニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アルキルチオアルキル又はアルコキシアルキルアクリレート、アクリロニトリル及び $\beta$ -ジアルキルアクリルアマイドが挙げられる。

単官能性重合開始剤は、特に下記一般式



(上記式中、Mはアルカリ又はアルカリ土類金属を表し、pは1又は2の原子価を表し、Rは直鎖又は分枝鎖で2～6個の炭素原子を含有するアルキル基、又は任意に置換されたアリール

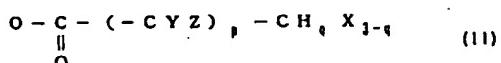
基、例えば塩化物、フッ化物、臭化物、溴化物、硝酸塩、硝酸塩及び硫酸塩、及び他方では、アルカリ金属の有機塩、例えばアルコレート、アルファ位置で当該金属により置換されたカルボン酸のエステル類、及び当該アルカリ金属が以下の基と結合した化合物

(A) 下記一般式で表される基



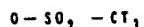
(上記式中、R<sub>1</sub>は直鎖又は分枝鎖で1～20個の炭素原子を含有するアルキル基、又は1～10個の炭素原子を含有するシクロアルキル基、又は6～14個の炭素原子を含有するアリール基を表す)

(B) 下記一般式で表される基



(上記式中、1及びnはお互いに同一又は異なるてもよいが水素原子及びハロゲン原子から選択され、pは1～1の整数を表し、1はハロゲン原子を表し、qは0～1の整数を表す)

(C) 下記一般式で表される基



(III)

(上記式中、Tは水素原子及びハロゲン原子から選択される)

(D) 下記一般式で表される基



(IV)

(上記式中、R<sub>2</sub>はハロゲン原子及びアルキル及びアリール基から選択される)  
から選択することができる。

(I) 式で表される基の例としては、アセテート基、プロピオネート基、及び安息香酸基が挙げられる。(II)式で表される基の例としては、アルファーブロム酢酸基及びトリフルオロオロ酢酸基が挙げられる。(III)式で表される基の例としては、トリフルオロメタンスルホン基及びメタンスルホン基が挙げられる。(IV)式で表される基の例としては、水素化硼素基及び硼化テトラフェニール基が挙げられる。

リガンドは、特に大環状環が少なくとも14個の炭素原子及び酸素原子を含有し環の各酸素原子が2個又は3個の炭素原子により環の他の酸素原子から分離されている大環式ポリエーテル類のごとき環状ポリエーテル類（クラウンエーテル類とも言う）及び環状ポリチオエーテル類から選ばれる非対称性大環式

本発明による方法の第二段階(I)は、第一段階(I)と同じ反応媒体に於て、温度-11℃から0℃の範囲、重合開始剤に対する官能化剤のモル比が通常1から10の範囲で行う。

この第二段階(I)で使用することのできる官能化剤は、単官能性又は二官能性重合開始剤が使用されるかどうかにより一般式PA-FまたはF-PA-Fで表される重合体を誘導するモノハロゲン化ビニルである。使用することができるモノハロゲン化ビニルとしては、臭化F-ビニルベンジル、クロロジメチルシリルプロピルメタクリレート（ジメチルクロロシラン及びアリルメタクリレートを用いてヒドロシリル化により得た）、塩化メタアクリロイル、塩化F-ビニルベンソイル、F-(クロロジメチルシリル)スチレン及びF-(クロロジメチルシリル)-アルファーメチルスチレンが挙げられる。このうち最後の二種類の官能化剤は、テトラヒドロフラン中で塩化F-ビニルベンジルマグネシウムとジクロロジメチルシランを0℃で以下の反応式に従った反応により製造することができる。

特表平4-501883

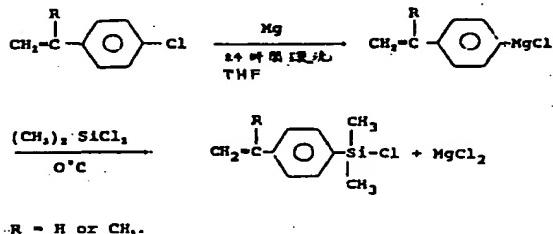
特表平4-501883(5)

触化剤から成ることもできる（かかる大環式ポリエーテル類については既に米国特許第3,687,978及び第4,126,941に記載されているが、これら米国特許の記載内容を参照により本明細書に含めるものとする）。

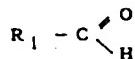
本発明による方法の第一段階(I)に於て使用するリガンドの割合は、重合開始剤に対応して大きく変化し得る。例えば、この量は重合開始剤のモル量との関連で過剰とすることもできる。この量は、重合開始剤のモル量に等しいか又は小さくすることもできる。リガンドは、重合開始剤に対するモル比が少なくとも0.1から約50までの範囲にするのが好ましい。

本発明による方法の第一段階(I)に於ける重合は、水及び酸素の非存在下、及び好ましくはベンゼン及びトルエン等の芳香族溶媒、又はテトラヒドロフラン、ジグリム、テトラグリム、オルトーターフェニール、ビフェニル、デカリン、テトラリン又はジメチルホルムアミドから選ばれる少なくとも一種類の溶媒の存在下に於て行う。

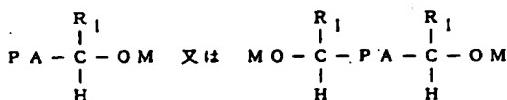
重合温度については、-11℃から20℃の範囲で変化させることができ、リガンドがアルカリ金属アルコラートである場合は60℃まで達することができる。



下記一般式



(上記式中、R<sub>1</sub>は好ましくは芳香族、置換又は未置換の炭化水素基を表す)で表されるアルデヒドを官能化剤として用い、下記一般式



(上記式中、左式又は右式は用いる重合開始剤が単官能性か2

官能性かにより決定され、 $\text{II}$  は当該重合開始剤に含まれる金属を表し、末端OHは、段階(I)に於て、水又はアルコール等のブロニック失活剤により失活してOH末端に変換され、又は $\text{II}'$ がビニル官能基を含有するハロゲン化物 $\text{III}'\text{I}''$ との反応により $\text{O}-\text{I}''$ 末端に変換される)で表されるマクロモノマーを誘導することが可能である。

アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド及びアントラセニルアルデヒドが挙げられ、ハロゲン化物 $\text{III}'\text{I}''$ としてはすべての酸塩化物、例えば塩化メタクリロイルが挙げられる。

一般式 $(\text{III}')_{2n+1}\text{I}''$  ( $\text{I}''$  はビニル末端を含有する基を表す)で表されるジ又はトリハライドも、官能化剤として用いることができ、これにより一般式 $(\text{PA})_{2n+1}\text{I}''$ で表されるマクロモノマーを得ることが可能になる。前述のジ又はトリハライドの例としては、 $\text{I}'$ - (ジクロロメチルシリル)スチレン及び $\text{I}'$ - (トリクロロメチルシリル)スチレン及びアルファーメチルスチレンから誘導されるその同族体が挙げられる。

本発明によるマクロモノマーは、温度約10°Cから170°Cの範囲、圧力1から15パールの範囲で、マクロモノマーに対しパラ-トルエンスルホン酸、メクントルエンスルホン酸、又は塩酸

等の酸性触媒 0.5から10重量%の存在下、ジオキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジグリム、ジメチルイソブチルケトン、又は均一相に操作可能な溶媒の混合物等の溶媒中で加水分解することができる。加水分解後、マクロモノマーはヘプタジ中で析出させ滤過し、洗净して触媒残渣をすべて除去し、最終的に乾燥させる。これらは、統けて、該当するマクロイオノマー又はマクロモノマー高分子電解質を形成するために、トルエン及びメタノールの混合液に溶解したメタノール性水酸化カリウム又は水酸化テトラメチルアンモニウムにより中和することもできる。

本発明によるマクロモノマーが三級又は二級アルキルアクリレートから誘導されるブロックから成る場合、このブロックは既知の方法で一级アルキルアクリレートブロックにエステル交換することができる。

本発明は、又、一般式 $\text{PA}-\text{I}''$  (ここで、PAはアクリル酸モノマーに由来する高分子ブロックを表し、 $\text{I}''$ は数平均分子量およそ1,000から100,000、多分散性指数およそ1.05から1.5を示す、OH、 $\text{O}^-$ 又はビニル基を末端とする基を表す)で表されるマクロモノマーに関する。

本発明は、又、一般式 $(\text{PA})_n-\text{I}''$ 又は $\text{I}''-\text{PA}-\text{I}''$  (ここでPAは一级アクリル酸モノマー及びアクリル酸モノマーから選ばれるモノマー $\text{A}$ に由来する高分子ブロックを表し、 $\text{I}''$ は $\text{I}$ 又は $\text{II}$ の整数を表し、 $\text{I}''$ は $\text{O}^-$ 、OH、又はビニル基を末端とする基を表す)で表されるマクロモノマーに関する。

かくの如き一般式で表されるマクロモノマーは、通常、数平均分子量およそ1,000から100,000、多分散性指数およそ1.05から1.5を示す。

以下に本発明の実施例を示すが、但しこれらの例に制限されるものではない。

これらの実施例に於て、

tBA = tert-ブチルアクリレート

MMA = メチルメタアクリレート

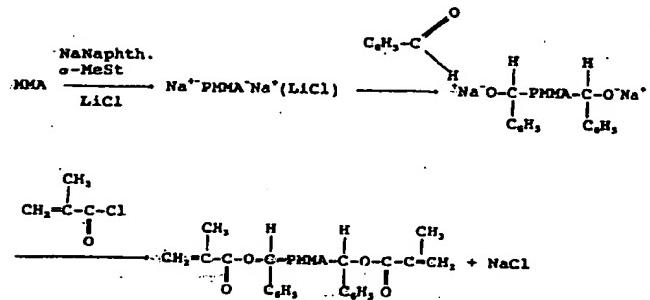
$\alpha$ -MeSt = アルファーメチルスチレン

TBP = テトラヒドロフラン

NaNaphth. = ナフタリンナトリウム

を表す。

### 実施例 1



用いた溶媒は、通常の陰イオン重合技法、即ちメチルメタアクリレートを水素化カルシウム及びトリエチルアルミニウムで脱けて処理することにより精製した。

前もって精製し暗所に貯蔵した $1 \times 10^{-2}$ モルの塩化リチウムを、前乾燥した丸底フラスコの中に窒素雰囲気下で加えた。 $100\text{ml}$ の前乾燥したTBPをこれに加え、更に攪拌しながら $6 \times 10^{-3}$ モルのNaNaphth. 及び $6 \times 10^{-3}$ モルの $\alpha$ -MeStを加えた。

この混合液をアセトン及び固体の二酸化炭素の混合物により温度-18°Cまで冷却し、かかる後トルエンに溶解した $1.4\text{g}$ のメ

チルメタアクリレートを加えた。

従って、 $\text{NaH}\text{Li}^{+}\text{Cl}^{-}$ を過剰量(10倍)の $\alpha\text{-MeSt}$ と反応させることにより予め得た有機ナトリウム化合物を用い、この有機ナトリウム化合物1モル当たり5モルの $\text{LiCl}$ の存在下、メチルメタアクリレートの重合を、-78°CのTHF中で開始した。

15分後、かくの如きにして高分子二価陰イオン“PMMA”を得、このGPCによる分析は、平均分子量( $M_n$ )は3,300及び多分散性指数(平均 $M_w/M_n$ )は1.07を示した。

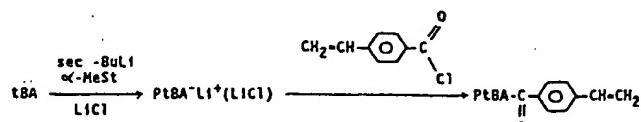
しかし後、過剰量のベンズアルデヒドをこの反応混合液に加え(ベンズアルデヒド/重合開始剤のモル比=3)、-78°Cで1時間放置して反応させた後、更に塩化メタアクリロイル(重合開始剤に対して1倍の過剰量)を加えた。1時間後反応は停止し、大過剰量のメタノールを用いて重合体を溶液から析出させた。しかし後、生成物を真空乾燥し、NMR分析に供した。これから100%のビニル基の官能化が明らかとなった。

#### 実施例2

ルを加えこの温度に保ち1時間置いて反応させた。しかし後この反応混合液を室温にまで暖めた。重合体を水/メタノール混合液を用いて析出させ、最後の操作は実施例1と同様に行った。

NMR分析は、定量的な官能化を示した。

#### 実施例3



原料及び/又は量を以下の如く改変した以外は、実施例2の高分子陰イオンの調製と同様の操作を繰り返した。

THF = 150ml

$\text{sec-BuLi} = 1.7 \times 10^{-3}$ モル

$\text{LiCl}/\text{重合開始剤のモル比} = 10$

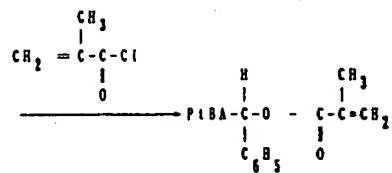
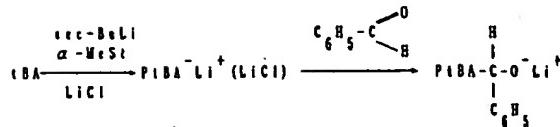
$tBA = 6g$

10分間重合を続けた。これらの条件下で $\text{PtBA}^-$ 陰イオンが得られ、平均 $M_n$ は3,000、及び多分散性指数は1.16を示した。

しかし後 $3 \times 10^{-3}$ モルの塩化*i*-ビニルベンゾイルを実施例2

#### 特表平4-501883

#### 特表平4-501883 (7)



用いた原料及び/又は量を以下の如く改変した以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。

THF = 200ml

$\text{sec-BuLi} = 3.7 \times 10^{-3}$ モル

$\alpha\text{-MeSt} = 3.7 \times 10^{-2}$ モル

$tBA = 6g$

15分間重合を続けた。かかる条件下で、 $\text{PtBA}^-$ 陰イオンが得られ、平均 $M_n$ は1,700、及び多分散性指数は1.1を示した。

1.2mlのベンズアルデヒドを-78°Cの反応混合液に加え、1時間放置して反応させ、しかし後1.5mlの塩化メタアクリロイ

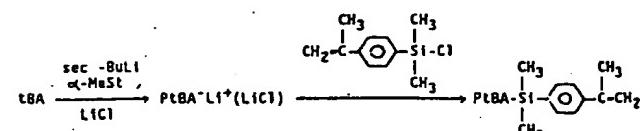
ルを加えこの温度に保ち1時間置いて反応させた。しかし後この反応混合液を室温にまで暖めた。重合体を水/メタノール混合液を用いて析出させ、最後の操作は実施例1と同様に行った。

NMR分析は、定量的な官能化を示した。

#### 実施例4

塩化*i*-ビニルベンゾイルを用いて-40°Cで官能化を行った以外は、実施例3と同様の操作を行った。結果は実施例3と類似している。

#### 実施例5



用いた原料及び/又は量を以下の如く改変した以外は、実施例2の高分子陰イオンの調製と同様の操作を繰り返した。

THF = 100ml

$\text{sec-BuLi} = 2.4 \times 10^{-3}$ モル

$tBA = 5g$

10分間重合を続けた。これらの条件下、PtBA<sup>+</sup> 隣イオンを得、その平均M<sub>n</sub>は2,000、及び多分散性指数は1.07であった。

しかし後、-10°Cの反応混合液に $1.1 \times 10^{-3}$ モルの*t*-(クロロジメチルシリル)- $\alpha$ -メチルスチレンを加えた。(時間後、反応は停止し、この後の操作は実施例2と同様に行った。

プロトンNMR分析の結果、官能化は15%以上であった。

#### 実施例6

官能化剤として*t*-(クロロジメチルシリル)スチレンを用いた以外は、実施例5と同様の操作を行った。

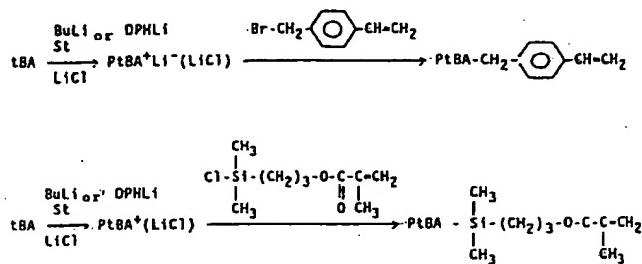
プロトンNMR分析は、官能化率が15%以上であることを示した。

#### 実施例7

高分子陰イオン調製の第一段階に於て、重合開始剤として $1.1 \times 10^{-3}$ モルの*t*ccl-Li<sup>+</sup>を用いた以外は、実施例6と同様の操作を行った。高分子陰イオンは平均M<sub>n</sub>が1,400、及び多分散性指数が1.10であった。

官能化は*t*-(クロロジメチルシリル)スチレンを用いて-11°Cで1時間行った。

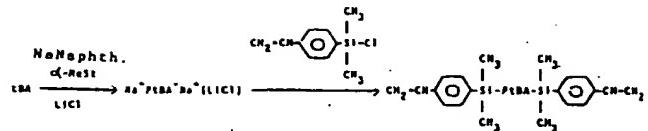
#### 実施例9～12



#### 一般的操作法

初めに、アルゴン導入口、温度計、マグネットスターラー、及び溶媒、重合開始剤、モノマー、及び官能化剤用の特定の投入口を具備した反応槽の中に必要量のLiCl<sup>+</sup>を入れ、しかし後、反応槽を約-120°Cに熱し、多数回の真空-アルゴンサイクルに供する。しかし後、所定容量のTHF溶媒を加え、数滴の重合開始剤を用いて中和する（重合開始剤が*t*ccl<sup>+</sup>の場合は、呈色指示薬として数滴のスチレンを加える）。しかし後、計算した量の重合開始剤溶液を加え、この溶液を-10°Cまで冷却する（-10°Cで良い場合もある）。しかし後、所定の温度に保ったまま、モノマーをゆっくり加える。モノマーの添加終了数分後、溶液

#### 実施例8



以下の原料及び量を用いた以外は、実施例1の操作と同様に行なった。

THF = 150ml

NaNaphth. =  $5 \times 10^{-3}$ モル

LiCl =  $2.4 \times 10^{-2}$ モル

t-BuLi = 1.1g

重合は-11°Cで10分間続いた。M<sub>n</sub>が2,300 及び多分散性指数が1.21を示す高分子陰イオンを得た。

反応混合液に $1.5 \times 10^{-3}$ モルの*t*-(クロロジメチルシリル)スチレンを加え、-11°Cに保ったまま反応を1時間続いた。

292nmに於るGPC(DV)分析は、ビニルベンゼン基の存在を示した。

の一部を供試試料とし、プロトン失活を行う。

-25°Cのこの残存溶液に*p*-ビニルベンジルプロマイドを加え、反応を2時間続ける。

#### 結果

下記に表1に記載した重合条件により、同じく以下に記載した官能化の結果を得た。

表 1

実施例	重合			<i>p</i> -ビニルベンジルプロマイドを用いる官能化		
	開始剤	温度 °C	M <sub>n</sub> <sup>**</sup>	温度 °C	時間	F <sub>r</sub> 收率
9	BuLi	-80	8,000	-25	2h	100%
10	DPHLi	-40	10,000	-25	2h	95%
						<i>p</i> -クロロジメチルシリルエチルメタクリレートを用いる
11	DPHLi	-40	8,000	-25	2h	97%
12	BuLi	-80	15,000	-25	2h	100%

- 重合開始剤溶液へのモノマーの添加はゆっくり行うが、これにより温度は一定に維持される。反応は、添加後5~10分で終了する。

・多分散指数 $M_2/M_1$  はすべての場合に於て1.1以下である。

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Classification for PCT/FR 90/00593	
According to International Patent Classification IPC or to other Standard Classifications and CPC			
Int.Cl. <sup>5</sup>		C 08 F 20/12, 8/12, 8/14	
II. PRIOR ART DOCUMENTS		Information Documentations Sought	
Classification System		Classification System	
Int.Cl. <sup>5</sup>		C 08 F	
Documentation Sought other than Standard Documentation is to be set out and Documents are indicated in the Form Inventor			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category:		Name of Document, Name of Author(s), Name of Institution, of the most recent previous	
A		US, A, 4246370 (S.W. LEWIS et al.) 20 January 1981 and claim 1; column 9, lines 13-24	
B		Polymer Bulletin, vol. 12, July 1984, Springer-Verlag, (Heidelberg, DE). P. Turro et al.: Anionic polymerization "Synthesis and characterization of poly(alkylmethacrylate) macromolecules", page 79-85 and paper 79-85 (cited in the application)	
		1-10	
IV. STATEMENT CONCERNING THE DOCUMENTS			
- The following documents are cited as prior art which is not considered to be of sufficient relevance.			
- Only one copy of each document is required.			
- The following documents are cited as prior art which is not considered to be of sufficient relevance, but which may be of interest to the Office.			
- The following documents are cited as prior art which is not considered to be of sufficient relevance, but which may be of interest to the Office.			
- The following documents are cited as prior art which is not considered to be of sufficient relevance, but which may be of interest to the Office.			
- The following documents are cited as prior art which is not considered to be of sufficient relevance, but which may be of interest to the Office.			
V. CERTIFICATION			
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Closing of the International Search Report	
15 December 1990 (19.12.90)		17 January 1991 (17.01.91)	
International Searching Authority		International Examining Authority	

## 國際調查報告

FR 9000593  
SA 4007

This document lists the patient family members referring to the patient information cited in the above-mentioned International search report. The numbers are to be used in the European Patent Office EPO file no 14/1991. The European Patent Office is to be given these numbers which are briefly given for the purpose of reference.

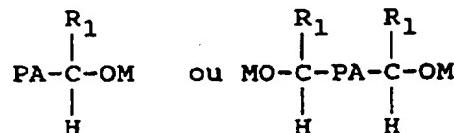
Power derivative used to search report	Derivative name	Power family member(s)	Derivative date
US-A- 4246370	20-01-01	US-A- 4356288	26-10-02

## 第1頁の続き

⑦発明者 ニヤーヌ, イブ  
⑦発明者 フアイ, ロジエ  
⑦発明者 ジャコブ, クリストヤン  
⑦発明者 テイスイ, フィリップ  
⑦発明者 パーシュナイ, サニル・ケイ

フランス国、67000・ストラスブルグ、アブニユ・ドウ・ラ・フォ  
レ・ノワール、31  
ベルギー国、4121・ヌーブル、ルツト・ドュ・コンドロ、144  
ベルギー国、4342・オグヌル、ショセ・6  
ベルギー国、4121・ヌービル・オン・コンドロ、ポワ・ドウ・ロニ  
ヤク、85  
ベルギー国、4030・グリベグネ、アブニユ・ドウ・ベビル、114

dans laquelle R<sub>1</sub> représente un groupe hydrocarboné, de préférence, aromatique, substitué ou non, ce qui conduit à un macromonomère de formule :



suivant que l'amorceur utilisé est mono- ou bifonctionnel, M représentant le métal de l'amorceur, les terminaisons OM pouvant être transformées en terminaisons OH par désactivation par un agent protonique, ou bien, par réaction avec un halogénure HalF, F' comportant une fonction vinylique terminale, en terminaisons O-F'.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme agent de fonctionnalisation, un bi- ou trihalogénure de formule (Hal)<sub>2</sub> ou 3F', où F' est un groupement à terminaison vinylique, ce qui permet d'obtenir un macromonomère de formule (PA)<sub>2</sub> ou 3-F'.

20 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il conduit à un macromonomère de formule :

PA-F

25 où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère acrylique ; et
- F est un groupement terminé par OH, par O<sup>-</sup> ou par un radical vinylique, présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 300 000, et un indice de polydispersité compris entre 1,05 et 1,5 environ.

30 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il conduit à un macromonomère de formule :

35 (PA)<sub>n</sub>-F ou F-PA-F,

où :

- PA représente une séquence polymère issue d'un monomère A choisi parmi les monomères méthacryliques et les monomères acryliques ;
- n est un nombre entier valant 2 ou 3 ;
- F est un groupement terminé par O<sup>-</sup>, OH ou par un radical vinylique.

40 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il conduit à un macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 1000 et 500000, et un indice de polydispersité compris entre environ 1,05 et 2.

#### Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

50 1. Process for the manufacture of functionalized (meth)acrylic macromonomers of formula:

(PA)<sub>n</sub>-F or F-PA-F

where:

- PA denotes a polymeric block originating from a monomer A chosen from methacrylic monomers and acrylic monomers,
- n is an integer whose value is 1, 2 or 3,

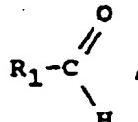
- F is a group ending in  $O^-$ , in OH or in a vinyl radical, with the condition that F is a group ending in  $O^-$  or in OH when PA is a methacrylic block and n is equal to 1,

characterized in that:

- 5 (a) in a first stage the anionic polymerization of a monomer A is conducted with the aid of an initiating system capable of leading to the formation of a living polymeric block  $PA^-$  or  $^nPA^-$  and consisting of at least one monofunctional initiator if the aim is to obtain a block  $PA^-$  or at least one difunctional initiator if the aim is to obtain a block  $^nPA^-$ , and at least one ligand, and  
 (b) in a second stage the living chain unit thus obtained is reacted with a functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting one or two vinyl or  $-O^-$  ends.

- 10 2. Process according to Claim 1, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained in stage (b) exhibits at least one  $-O^-$  end, it is reacted with a second functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting at least one OH or vinyl end.
- 15 3. Process according to Claim 2, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained exhibits a vinyl end, a transesterification of the acrylic functional groups of the macromonomer obtained is conducted in an acidic medium, or else a hydrolysis of the said macromonomer is conducted, followed, if appropriate, by a saponification.
- 20 4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that stage (b) is conducted in the same reaction medium as stage (a) at a temperature of between  $-78^\circ C$  and  $0^\circ C$ , with a molar ratio of the functionalizing agent to the initiator of between 1 and 10.
- 25 5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that a vinyl monohalide is employed as the functionalizing agent, leading to a polymer of formula  $PA-F$  or  $F-PA-F$ , depending on whether a mono- or difunctional initiator has been employed.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that an aldehyde of formula

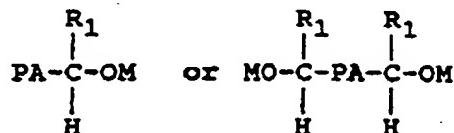
30



35

in which R<sub>1</sub> denotes a preferably aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon group, is employed as the functionalizing agent,  
 40 which results in a macromonomer of formula:

45



50

depending on whether the initiator employed is mono- or difunctional, M denoting the metal of the initiator, it being possible for the OM ends to be converted into OH ends by deactivation with a protonic agent, or else into  $O-F'$  ends by reaction with a halide  $HalF'$ , F' comprising an end vinyl functional group.

55

7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that a di- or trihalide of formula  $(Hal)_2$  or  $^3F$ , where F' is a group containing a vinyl end, is employed as the functionalizing agent, which makes it possible to obtain a macromonomer of formula  $(PA)_2$  or  $^3F$ .

8. Macromonomer of formula:

PA-F

5 where:

- PA denotes a polymeric block originating from an acrylic monomer, and
- F is a group ending in OH, in O<sup>-</sup> or in a vinyl radical, exhibiting a number-average molecular mass of between approximately 1,000 and 300,000 and a polydispersity index of approximately between 1.05 and 1.5.

10 9. Macromonomer of formula:

(PA)<sub>n</sub>-F or F-PA-F,

15 where:

- PA denotes a polymeric block originating from a monomer A chosen from methacrylic monomers and acrylic monomers,
- n is an integer whose value is 2 or 3,
- F is a group ending in O<sup>-</sup>, OH or in a vinyl radical.

20 10. Macromonomer according to Claim 9, characterized in that it exhibits a number-average molecular mass of between approximately 1,000 and 500,000 and a polydispersity index of between approximately 1.05 and 2.

25 Claims for the following Contracting State : ES

1. Process for the manufacture of functionalized (meth)acrylic macromonomers of formula:

(PA)<sub>n</sub>-F or F-PA-F

30 where:

- PA denotes a polymeric block originating from a monomer A chosen from methacrylic monomers and acrylic monomers,
- n is an integer whose value is 1, 2 or 3,
- F is a group ending in O<sup>-</sup>, in OH or in a vinyl radical, with the condition that F is a group ending in O<sup>-</sup> or in OH when PA is a methacrylic block and n is equal to 1,

characterized in that:

- (a) in a first stage the anionic polymerization of a monomer A is conducted with the aid of an initiating system capable of leading to the formation of a living polymeric block PA<sup>-</sup> or -PA<sup>-</sup> and consisting of at least one monofunctional initiator if the aim is to obtain a block PA<sup>-</sup> or at least one difunctional initiator if the aim is to obtain a block -PA<sup>-</sup>, and at least one ligand, and
- (b) in a second stage the living chain unit thus obtained is reacted with a functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting one or two vinyl or -O<sup>-</sup> ends.

45 2. Process according to Claim 1, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained in stage (b) exhibits at least one -O<sup>-</sup> end, it is reacted with a second functionalizing agent to obtain a macromonomer exhibiting at least one OH or vinyl end.

50 3. Process according to Claim 2, characterized in that, in the case where the macromonomer obtained exhibits a vinyl end, a transesterification of the acrylic functional groups of the macromonomer obtained is conducted in an acidic medium, or else a hydrolysis of the said macromonomer is conducted, followed, if appropriate, by a saponification.

55 4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that stage (b) is conducted in the same reaction medium as stage (a) at a temperature of between -78 °C and 0 °C, with a molar ratio of the functionalizing agent to the initiator of between 1 and 10.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**